

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63094146 A**(43) Date of publication of application: **25.04.88**

(51) Int. Cl

G01N 27/46(21) Application number: **61237984**(22) Date of filing: **08.10.86**(71) Applicant: **FUJIKURA LTD**(72) Inventor: **USUI TOSHIO****(54) METHOD FOR MEASURING CONCENTRATION OF HYDROGEN BY USING SOLID ELECTROLYTE**

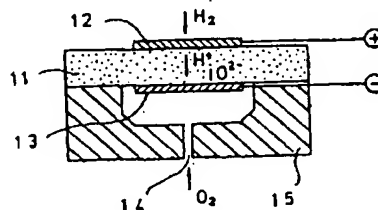
time is proportional to the concn. of the hydrogen, the concn. of the hydrogen is known by measuring the limiting current.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To measure the concn. of hydrogen by using a solid electrolyte consisting of a perovskite type oxide having conductivity to both of a hydrogen ion and oxygen ion.

CONSTITUTION: Porous platinum electrodes 12, 13 are provided on both faces of the solid electrolyte 11 consisting of the perovskite type oxide having the hydrogen ion conductivity and the oxygen ion conductivity in combination. One of the electrodes is used as an anode 12 and the other as a cathode 13 and a cap 15 is joined to the electrolyte 11 so as to cover the cathode 13. Current with the hydrogen ion as a carrier and current with the oxygen ion as a carrier flows between the electrodes 12 and 13 of such hydrogen sensor element when a DC voltage is impressed between said electrodes. However, the taking in of oxygen is limited by a microhole 14 of the cap 15 provided to the cathode 13 side and, therefore, the current with the oxygen ion as the carrier decreases to a negligible level and is mostly the output current with the hydrogen ion as the carrier. Since the limiting current of this



BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)
⑫ 公開特許公報(A)

⑪ 特許出願公開
昭63-94146

⑤ Int. Cl.

G 01 N 27/46

識別記号

庁内整理番号

D-7363-2G

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 固体電解質を用いた水素濃度測定方法

⑮ 特 願 昭61-237984

⑯ 出 願 昭61(1986)10月8日

⑰ 発 明 者 臼 井 俊 雄
⑱ 出 願 人 藤倉電線株式会社
⑲ 代 理 人 弁理士 竹内 守

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内
東京都江東区木場1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質を用いた水素濃度測定方法

2. 特許請求の範囲

水素イオン伝導性と酸素イオン伝導性とを合わせた固体電解質の両面に多孔質電極を設け、その一方をアノード、他方をカソードとし、カソードを酸素拡散制御層を設けて、両電極間に直流電圧を印加して水素イオン(H^+)をキャリアとして流れる出力電流により気体中に含まれる水素を検出することを特徴とする固体電解質を用いた水素濃度測定方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は気体中に含まれる水素濃度を測定する方法に関するものである。

(従来の技術)

従来の技術としては、水素ガスを燃焼させることによる白金線の抵抗値の変化を利用したセンサが知られているが、このセンサは水素ガス以外の

ブタンやプロパン等の可燃性ガスの共存の場合これらのガスが燃焼した時、このセンサはガス選択性がないので水素ガスとして検知してしまうため誤差が大きい。また、W O₂層を白金電極上に設け、これと水素とを反応させるものは水素ガスをW O₂中にスビルオーバーさせ、その結果生成したタングステンプロンプの電気抵抗低下を利用する方法でありW O₂の水素ガスに対する感度が低く不十分である。

また、Z n O焼結体を用いた半導体方式のセンサが知られているが、C Oガスが混在すると、大きな影響を受け、大きな誤差が生じ、測定精度は比較的低濃度(数千ppm以下)であり、パーセントオーダーの測定は困難であり、センサの出力は水素濃度に対して非直線であるため水素濃度を求めるためには電気回路による補正が必要である等の問題があつた。

このような実状に鑑みて開発された本願出願人による水素濃度を測定するための水素センサ素子の先行技術例(特願昭61-112737号)が

特開昭63-94146(2)

ある。これは第4図に示すように、例えば SrCeO_3 の如き酸素イオン伝導性がなく水素イオン伝導性をもった固体電解質1の両面に多孔質電極を設けてあり、その一方をアノード2、他方をカソード3とし、限界電流特性を発現させる手段として、例えばアノード2を蔽う微小孔4が形成されたキャップ5が固体電解質1に接合されてなるものである。そして両電極間に直流電圧を印加すると水素イオン(H^+)がアノード2からカソード3に向かって固体電解質1中を移動するが、固体電解質1は酸素イオン伝導性を持っていないので、酸素イオンは移動しない。従って水素イオンのみをキャリアとする電流のみが流れ、印加電圧を高くすると電流は大きくなり、微小孔4によって水素のとり込みが制限されるので、ある電圧に達すると電流は飽和する。この飽和した電流は限界電流と呼ばれるが、この限界電流値は水素濃度と比例関係にあるので、限界電流を測定することによって水素濃度を知ることができるものである。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記のような実状に鑑みてなされたものであり、例えば BaCeO_3 の如きペロブスカイト型酸化物よりなる水素イオンと酸素イオンの両方の伝導性を合わせ持つ固体電解質を用い、水素イオン伝導性のみを選択的に利用するためにカソード側に気体拡散制御層を設けた水素センサを用いて水素濃度を測定する方法を提供するものである。このように水素イオン伝導性のみを選択利用するので、酸素イオンをキャリアとする電流は無視できるほど少なくなり、ほとんど水素イオンをキャリアとする電流のみとなり、このときの限界電流は水素濃度に比例するので限界電流の測定によって水素濃度の測定ができる。

(実施例)

第1図は、本発明による水素濃度測定に用いる水素センサ素子の断面図であり、同図において、11は水素イオン伝導性と酸素イオン伝導性とを合わせ持つ、例えば、 BaCeO_3 の如きペロブスカイト型酸化物からなる固体電解質であり、この両面に多孔質白金電極を設け、その一方をアノード

ペロブスカイト型酸化物よりなる固体電解質はほとんど大部分のものは酸素イオンと水素イオンの両方の伝導性をもつものであるので、材料選択の容易さの点から酸素イオンと水素イオンの両方の伝導性をもつ固体電解質を用いることが望ましい。しかし、このような固体電解質を用いた場合、水素を含む被測定気体中に酸素分子が存在するときは、固体電解質が水素イオン及び酸素イオンの両方の伝導性を有するために水素イオンをキャリアとする電流と酸素イオンをキャリアとする電流とが混在して流れ、また、従来例の水素センサ素子の如くアノード側に気体拡散制御層としての微小孔を有するキャップが設けられていると水素のとり込みが制限され、カソード側にはキャップがないために酸素分子を含む気体のとり込みが制限されないで酸素イオンをキャリアとする電流が大部分を占めることになり、限界電流が酸素イオンの影響を強く受け水素濃度と比例しなくなるので水素濃度が測定できなくなる。

(問題点を解決するための手段及び作用)

12、他方をカソード13とし、酸素拡散制御層として微小孔14が形成されたキャップ15がカソード13を蔽うように固体電解質1に接合されたものであり、本発明による水素濃度測定方法は上記の如き水素センサを用いて水素濃度を測定するものである。

上記の水素センサ素子の両電極間に直流電圧を印加すると、水素イオンをキャリアとする電流と酸素イオンをキャリアとする電流が流れるが、カソード側に設けられたキャップ15の微小孔14によって酸素のとり込みが制限されるので酸素イオンをキャリアとする電流は無視できるほど小さくほとんど水素イオンをキャリアとする出力電流となり、第2図のごとき電流特性をもち、このときの限界電流11は第3図に示す如く水素濃度に比例する。従って、この限界電流11を測定することによって水素濃度を知ることができる。

本発明による水素濃度の測定は上記の如き水素センサを用い水素イオンをとり込む側には気体拡散制御層を設けていないので、限界電流特性が得

られるのは比較的低濃度の場合であり数%以下の水素濃度の測定に通じている。なお、限界電流特性を発現させるための手段としては、前述のキャップ被覆以外に、例えば多孔質セラミック被覆などの各種の変形実施例が存在する。

(発明の効果)

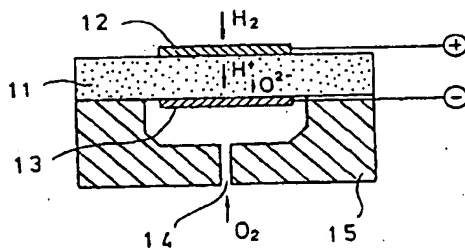
ペロブスカイト型酸化物よりなる固体電解質はほとんど大部分のものが水素イオンと酸素イオン両方の伝導性を有するものが多く、本発明によればこのような固体電解質を用いるので材料の選択が広く容易である。

4. 図面の簡単な説明

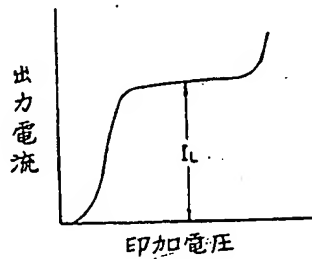
第1図は本発明による水素濃度測定に用いる水素センサ素子の断面図、第2図は該水素センサ素子における印加電圧と出力電流との関係を示すグラフ、第3図は同じく限界電流と水素濃度との関係を示すグラフ、第4図は従来例の水素センサ素子の断面図である。

11：水素イオン伝導性と酸素イオン伝導性を合わせ持つ固体電解質、12：アノード、13：カソード、14：微小孔、15：酸素拡散制御層としてのキャップ。

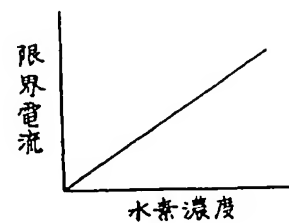
第1図



第2図



第3図



第4図

